



Bundesamt für Energiewirtschaft
Office fédéral de l'énergie
Ufficio federale dell'energia
Uffizi federal d'energia



EINGEGANGEN 27. Jan. 1995

Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie an stromleitenden und Redox-Polymeren

BEW-Schlussbericht

E. Schmidt, M. Chomakova, M. Müller und T. Semling

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
Universität Bern

24. Januar 1995

Ausgeführt unter dem Mandat des Bundesamtes für Energiewirtschaft
Ref. 2436

Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie an stromleitenden und Redox-Polymeren (Schlussbericht)

1. Allgemeines

1.1. Zielsetzung

Gemäss Profil vom 8.3.89 bestand die Aufgabe des vorliegenden Projekts im Studium der elektrochemischen Kinetik ausgewählter Polymer-Elektroden in der Absicht, empirische und theoretische Grundlagen zur Evaluation solcher Systeme als Energiespeicher bereitzustellen.

Ziel war u.a. die Modellierung des Polarisationsverhaltens bzw. der Ladungsspeicherung, die Aufdeckung allfälliger Beziehungen zwischen elektrodenkinetischen Kenngrössen und praktisch relevanten elektrochemischen Eigenschaften (Stabilität und Stromausbeute), sowie die Identifikation von Zusammenhängen zwischen Film-Morphologie und Polarisationsdynamik. Als elektrochemische Untersuchungstechnik sollte, in Verbindung mit konventionellen voltammetrischen Verfahren, die *Impedanz-Spektroskopie* zur Anwendung gelangen. Dabei war zugleich zu prüfen, ob diese Methodik zur Diagnose und Schnell-Charakterisierung der Speichereignung brauchbar ist. Zu morphologischen Untersuchungen wurde, soweit möglich, die *Atomkraft-Mikroskopie* (AFM) in *Elektrolytumgebung* herangezogen.

Die Versuche erstreckten sich auf

- die *Nafion-Diquat-Elektrode* (N-DQ) als Beispiel eines Redox-Polymersystems und als Testsystem für die elektrochemische Methodik, und
- die *Poly-Oxyphenazin-Elektrode* (pOPh) als Beispiel eines Leitpolymers.

1.2. Projektdauer

Als Laufzeit des Projekts war ursprünglich der Zeitraum vom 1.9.89 bis 31.8.91 vorgesehen. Aus personellen Gründen (Nichtverfügbarkeit eines qualifizierten wissenschaftlichen Mitarbeiters) verzögerte sich jedoch der Arbeitsbeginn um ein Jahr; später erwies es sich im Interesse des sinnvollen (Zwischen-)Abschlusses der Arbeiten am pOPh als erforderlich, die Anstellung der projekt-besoldeten Postdoktorandin um 10 Monate zu verlängern. Die effektive Projektzeit ist daher der Zeitraum vom 1. 9. 90 bis 30. 6. 93.

Die Verschiebung / Verlängerung einschliesslich der damit verbundenen Budget-Änderung wurde von der projektleitenden Stelle schriftlich genehmigt.

1.3. Mitarbeiter

Einzige projekt-besoldete Mitarbeiterin war

Frau M Chomakova (-Haefke), Postdoktorandin 1.9.90 bis 30.6.93

Als unbesoldete Diplomanden des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bern nahmen an den Arbeiten teil

Herr M. Müller April 91 bis Mai 92 (Untersuchungen am N-DQ, Diplom Mai 92)

Herr Th. Semling April 93 bis Mai 94 (Untersuchungen am pOPh, Diplom Mai 94)

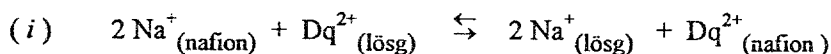
Die AFM-Versuche wurden unter Anleitung von Prof. H. Siegenthaler und unter Mitwirkung der von ihm betreuten Doktoranden D. Carnal und R. Nyffenegger ausgeführt (BBW-Projekt PROC(91)025).

2. Kurze Darstellung der Resultate

Die wesentlichen Ergebnisse sind ausser in den Jahresberichten 1991-93 in bislang zwei Publikationen (im Druck, weitere in Vorbereitung), drei Posterbeiträgen (44. ISE-Meeting Berlin 1993 und Fischer-Symposium Karlsruhe 1994) und zwei Diplomarbeiten (Universität Bern 1992 und 1994) niedergelegt

2.1. Nafion / Diquat N-DQ

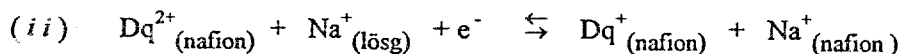
Das viologenartige "**Diquat** "-Kation Dq^{2+} (1,1'-Ethylen-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridylum) lässt sich durch Ionenaustausch mit dem Gegenkation in einen Na^+ -beladenen Nafion-Film auf inertem Elektrodensubstrat (Au, GC) inkorporieren :



Bei Wahl eines hinreichend hydrophilen Gegenions wie Na^+ und eines Donnan- verdrängten Anions wie Sulfat liegt das Austauschgleichgewicht soweit auf der linken Seite, dass der einmal mit Diquat gesättigte Film auch bei praktisch verschwindender Diquat-Konzentration im Elektrolyten kaum Dq^{2+} verliert und in erster Näherung als bezüglich dieser Spezies geschlossenes System betrachtet werden kann, vergleichbar mit einem Leitpolymer.

Die theoretische Austauschkapazität des ausschliesslich verwendeten Nafion 1100 beträgt 0.45 mMol Dq^{2+} pro Gramm.

Ähnlich wie in wässriger Lösung wirkt das Dq^{2+} auch in der Nafion-Matrix als mehrstufiges Redoxsystem, wobei allerdings nur die erste, zum Radikalkation Dq^+ führende Stufe potentialmässig gut abgegrenzt und hinreichend stabil ist, um ein Redoxpolymer repräsentativ zu modellieren. Unter Einbezug der zur Erhaltung der Elektroneutralität erforderlichen Insertion des Gegenkations lautet die zugehörige Elektrodenreaktion



Alle elektrochemischen Versuche wurden im Potentialbereich dieses Vorgangs ausgeführt. Höhere Reduktionsstufen sind zwar voltammetrisch zugänglich, liefern aber keine stabilen bzw. reversibel rückoxidierbaren Produkte.

Die **Nafion-Beschichtung** des Elektrodensubstrats (in der Regel Glaskohlenstoff) erfolgte ausschliesslich nach dem Recasting-Verfahren, d.h. durch Verdunsten einer kolloidalen Lösung des Polymers in kontrollierter Atmosphäre. Die Bedeckungen lagen zwischen ca. 20 und 200 $\mu\text{g cm}^{-2}$, was einer Filmdicke von ca. 0.1 bis 1.5 μm entspricht, allerdings mit lokalen Variationen bis zu $\pm 20\%$ über der aktiven Elektrodenfläche ("Krater-Effekt").

Atomkraft- und vergleichende SEM- Aufnahmen *ex situ* [1 - 3] zeigen ein dichtes, filzartiges Netz aus verdrehten Fibrillen oder Helix-Ketten von ca. 30-50 nm Durchmesser, welche je nach Versuchs- und Aufnahmebedingungen als Spiralen, Zickzack-Bänder oder "Perlenketten" abgebildet werden und teilweise zu dickeren faserigen Aggregaten verkleben. In trockenen Filmen erscheint die Struktur, von einer gerichteten Grundschicht abgesehen, hoch ungeordnet. Quellung in wässrigen Medien führt dagegen zu einer charakteristischen Parallelausrichtung der Fibrillen, wobei der Reorganisationsvorgang wahrscheinlich mit leichter Streckung verbunden ist. Der Einbau des Lösungsmittels scheint sich auf den freien Raum zwischen benachbarten Fibrillen zu beschränken.

Aus dem genannten Fibrillendurchmesser folgt in grober Näherung (Dichte 1.58 g cm^{-3} , Molekulargewicht ~ 1100 bezogen auf $-\text{SO}_3^-$) und unter Vernachlässigung der elliptischen Abplattung der Fasern eine innere Oberfläche von $5 \pm 8 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ oder $0.1 \pm 0.15 \text{ nm}^2$ pro $-\text{SO}_3^-$ -Einheit des Polymers.

2.1.1. Voltammetrie und Coulometrie

Bei der Voltammetrie in 0.1 m Na_2SO_4 verhält sich die N-DQ- Elektrode im Bereich der 1. Redoxstufe (*i i*) des Dq^{2+} in guter Näherung wie ein reversibles Redoxsystem im finiten geschlossenen Transportraum. Bei geeigneter Wahl der Polarisationsroutine, z.B. Rampenpolarisation mit Gleichgewichtseinstellung bei ausgewählten Potentialen E , erlaubt dies die voltammetrische Ermittlung einer Faraday'schen Ladungsisothermen $Q(E)$ als Mass für den zu Dq^+ reduzierten Anteil der ursprünglichen Dq^{2+} - Beladung des Systems. Dank der günstigen Potentiallage von (*i i*) und seiner klaren Abtrennung von den höheren Reduktionsstufen entspricht das über den Gesamtbereich der ersten Stufe (-0.6 bis -1.3 V/MSE) gemessene Q_{gesamt} der quantitativen Umwandlung des Dq^{2+} in Dq^+ , und kennzeichnet daher sowohl die Dq- Gesamtbeladung des Nafionfilms als auch deren (auf die erste Redoxstufe beschränkte) Ladungsspeicherkapazität. Die $Q(E)$ -Daten lassen sich leicht in "voltammetrische" Differentialkapazitäten

$$C_{\text{app}} = \partial Q(E) / \partial E$$

und in spezifische Ladungen (bezogen auf die Masse des Nafionfilms) umrechnen; hingegen erwies sich der Versuch einer Zuordnung von volumenbezogenen Ladungsdichten als sehr problematisch, da exakte Beziehungen zwischen Filmmasse und Filmdicke, vor allem im gequollenen Zustand, bislang weder aus ρ -Werten der Literatur noch aus direkten SEM- oder AFM-Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Ausführliche Q_{gesamt} -Messungen in Abhängigkeit von Herstellungsbedingungen, Alterung und Polarisationsgeschichte der Filme [6] zur Prüfung von Reproduzierbarkeit und Stabilität der Dq-Beladung haben folgendes gezeigt:

1. Die Speicherkapazität, ausgedrückt durch Q_{gesamt} , streut selbst bei sorgfältiger Kontrolle der Parameter des Recastings (Konzentration der Polymerlösung, Temperatur, Luft- feuchtigkeit) und der Beladung (Dq^{2+} -Konzentration 10^{-4} bis 10^{-3} m) im Bereich von 32 - 40 As / g Nafion (Δ 0.33 - 0.41 mMol Dq / g Nafion) ohne erkennbaren Trend.
2. Sie verringert sich bei cyclischer Polarisation im Bereich von (*i i*) um etwa 10% pro Stunde, wobei der Verlust im reduktiven Halbzyklus, d.h. beim Uebergang in die Dq^+ - Form überwiegt, und durch niedrige Polymerkonzentration (< 0.2%) der Recasting-Lösung beschleunigt wird.

Der Bereich von Q_{gesamt} entspricht ca. 75-90% der theoretischen Austauschkapazität, so dass bei gesättigter Beladung auch im oxidierten Zustand noch ein Viertel bis ein Zehntel der Kationenplätze vom Gegenion Na^+ besetzt sind. Bezogen auf die innere Oberfläche der Nafion- Matrix stehen pro Diquat-Ion 0.2-0.4 nm^2 zur Verfügung, was in der gleichen Grössenordnung liegt wie sein Flächenbedarf in einer planaren Monoschicht ($\sim 0.9 \text{ nm}^2$). Es wird vermutet, dass das Dq^{2+} zumindest teilweise doppelschichtartig an der Oberfläche der Nafion-Fasern oder in einer Quellschicht zwischen den Fibrillen verbleibt. Die Sättigungsbelaugung hängt demnach nicht nur von der Masse des Matrixmaterials, sondern auch von Zufälligkeiten der Packungsdichte ab, was die grosse Streuung der Kapazitätswerte verständlich macht.

Die Konsequenzen einer solchen Schicht-Struktur für die Elektrostatik und die Stabilität des Faser-Netztes bedürfen noch einer eingehenderen Untersuchung. Sie steht jedoch nicht im Widerspruch zum verstärkten Diquat-Ausbluten als Folge der Na^+ -Insertion im reduzierten Zustand oder einer allfälligen Auflockerung des Fasernetzes durch Solvens-Reste beim Recasting aus allzu verdünnter Lösung. Bemerkenswerterweise beeinträchtigt wiederholte Reduktion bzw. Na^+ -Insertion auch den mechanischen Zusammenhalt der Matrix und führt zur Abspaltung von Einzelfasern und Faserbüscheln aus mehrfach cyclisch polarisierten Filmen .

2.1.2. Frequenzgang-Analyse [4 , 6]

Zur Modellierung seiner Kleinsignalkinetik wird dem System *Substrat / NDQ / Elektrolyt* ein modifiziertes Randles-Schema mit e^- -Durchtritt Substrat / Film *plus* Kationendurchtritt Film / Elektrolyt und geschwindigkeitsbestimmendem Ladungstransport innerhalb des Films selbst zugeordnet. Für die Transportimpedanz $Z_T(s)$ ergeben diverse Leitungsmodelle (reine Diffusion der Dq-Spezies, RCR-Transmission Line, Nernst-Planck-Transport) explizite Laplace-Lösungen vom $\coth$ -Typ

$$A Z_T = G l + H (2lD\alpha) \coth (l\alpha/2) + K (l/D\alpha) \coth (l\alpha)$$

l : Schichtdicke; A : Fläche; G, H, K : modellabhängige Konstante; $s = j\omega$;

$\alpha = \sqrt{s/D}$; D : effektiver Diffusionskoeffizient

Modellunabhängig gilt für die Ladungstransferfunktion $C(s) = (s Z A)^{-1}$ ("Komplexe Kapazität") ein Tieffrequenz-Uebergang in die voltammetrische Kapazität

$$\lim_{s \rightarrow 0} C^*(s) = C_{app}$$

der den direkten Vergleich mit voltammetrischen Ladungsmessungen ermöglicht. Für die als Grenzfall im Modell enthaltene eine Diffusion ist $G = H = 0$, so dass

$$A Z_{T,diff} = (l / D\alpha C_{app}) \coth (l\alpha)$$

Die im Potentialgebiet der ersten Redoxstufe des Dq^{2+} bei Schichtdicken um $1 \mu m$ und im Frequenzbereich 20 kHz bis 20 mHz aufgenommenen Impedanz- bzw. komplexen Kapazitätsspektren entsprechen in ihren wesentlichen Eigenschaften dem reinen Diffusionsansatz [4, 8] ; aus dem Warburg-Limit ergeben sich effektive Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung $10^{-10} cm^2 s^{-1}$ (Annahme: $\rho = 1.58 g cm^{-3}$), die mit steigendem Reduktionsgrad, offenbar als Folge der Na^+ -Insertion, um knapp eine Zehnerpotenz zunehmen. Die Tieffrequenz- Grenzwerte von $C^*(s)$ stimmen mit den voltammetrischen Kapazitäten gut überein. Für die kombinierten Durchtrittswiderstände von e^- und Gegenion erhält man Werte von nicht mehr als $5-10 \Omega cm^2$ in Uebereinstimmung mit der voltammetrischen Reversibilität des Gesamtvorgangs der ersten Stufe.

Die Kinetik des Systems wird klar vom Ladungstransport im Film dominiert. Die Möglichkeit einer Unterscheidung der verschiedenen Leitungsmodelle ist dabei eher skeptisch zu beurteilen, da etwaige Unterschiede nur im Bereich mittlerer bis tiefer Frequenzen auftreten. Dieser wird aber, speziell bei dickeren Filmen ($\gg 1 \mu m$), auch im tief-frequenten (100 mHz) Bereich noch von der Warburg-Geraden maskiert und ist darüber hinaus recht empfindlich gegenüber Schwankungen des Filmprofils, welche sich wie Parallelschaltungen von Transportimpedanzen auf die Gesamtimpedanz auswirken. Rechnungen haben gezeigt, dass bereits der eingangs erwähnte "Kratereffekt" die Zuordnung eindeutiger $\coth$ - Kennlinien im kritischen Frequenzgebiet sinnlos macht.

Hinweise auf unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften der Grundschicht im Vergleich zum Bulk des Nafionfilms haben sich nicht ergeben. Der Versuch, aus der Potentialabhängigkeit des effektiven D-Werts in der 2. Redoxstufe Aufschluss über den Leitungsmechanismus zu erhalten, blieb wegen Instabilität der Reduktionsprodukte des Dq^+ ebenfalls ohne Ergebnis.

2.1.3. Beurteilung des Systems

Das Nafion-Diquat-System ist bezüglich der ersten Redoxstufe des Dq^{2+} -Kations ein Redoxpolymer mit vergleichsweise einfacher elektrochemischer (transportbestimmter) Kinetik, konsistentem voltammetrischem und Frequenzgangverhalten und mit hinreichender Stabilität für zeitlich begrenzte Experimente. Es kann durchaus als Prototyp derartiger Systeme gelten, wobei allerdings zu beachten ist, dass gerade

die Durchtrittsreversibilität und die Dominanz einfacher Transporteffekte den Blick auf tieferliegende kinetische Eigenheiten, relevante Morphologie-Einflüsse und auf die Unterscheidung individueller Leitungsmodelle schwierig macht oder gar verstellt.

Die N-DQ-Elektrode ist zweifellos *kein* Ladungsspeicher von praktischer Bedeutung. Abgesehen von der niedrigen theoretischen Austauschkapazität des Nafions von 0.45 mMol/g für zweifach geladene Kationen, die vom Dq^{2+} immerhin zu >75% verwertet wird und in der 1. Redoxstufe auch reversibel zur Verfügung steht, spricht *gegen* den Einsatz in praktischen Stromspeichern

- die nicht perfekte Geschlossenheit (Kapazitätsverlust bei cyclischer Polarisation)
- mangelnde mechanische Stabilität (Faserabspaltung)
- Empfindlichkeit gegen Ueberreduktion (2. Reduktionsstufe des Dq^{2+})
- die hohe Konzentrationspolarisation, bedingt durch den tiefen Wert des Diffusionskoeffizienten (die Transportimpedanz ist dieselbe wie die einer ca. 0.5M wässrigen Dq^{2+} -Lösung der 10^5 -fachen Schichtdicke)

Sie kann jedoch als Vergleichssystem für andere Redoxpolymere von Nutzen sein.

2.2. Poly-Oxyphenazin pOPh

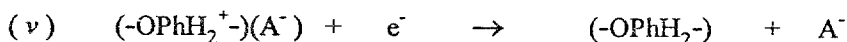
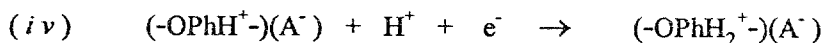
Wie Haas & Zumbrunnen zuerst gezeigt haben, lässt sich Oxyphenazin (Phenazin-1-ol) in saurer wässriger Lösung an geeigneten inerten Substraten (Au, Glaskohlenstoff) anodisch zu **poly-Oxyphenazin pOPh** elektropolymerisieren :



HOPhH : Oxyphenazin-Monomer

(-OPh-) : Oxyphenazinrest im Polymer

Das entstehende Produkt ist ein redox-aktives Leitpolymer und nimmt ähnlich wie das Monomer, allerdings nicht mehr voltammetrisch reversibel, zwei Elektronen auf, wobei eine Ueberlagerung von Protonierung, Anionenexpulsion und Elektronentransfer vorliegen dürfte:



(A^-), A^- : Gegenion im Polymer bzw. im Elektrolyten

Die Polymerisation erfolgt anscheinend über Etherbrücken, denn sie wird durch Methylieren des OH im Oxyphenazin unterdrückt [5] .

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden Verlauf der Elektropolymerisation, Morphologie, Voltammetrie und Frequenzgangverhalten des pOPh an Glaskohlenstoff (GC) bzw. hoch-orientiertem Pyrolytgraphit (HOPG) untersucht [5, 7] .

2.2.1. Elektropolymerisation und Morphologie [5, 7]

Elektropolymerisation in verdünnter schwefelsaurer Lösung ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ HOPhH in H_2SO_4 1M) an GC-Elektroden oder HOPG liefert je nach Potentialprogramm zwei Typen von pOPh-Filmen mit unterschiedlicher Bildungskinetik und Morphologie.

- a) Bei *reiner anodischer Puls- oder Linear Sweep-Polarisation* ("LSP", Schicht-Typ A) bis zu Potentialen unterhalb der Sauerstoffabscheidung ($< 0.8 \text{ V/MSE}$) folgt die Bildung der Polymerschicht in guter Näherung dem $\sqrt{t}$ -Gesetz gleichmässiger Anlauf-Vorgänge mit Wachstumsraten umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Die nach 10^4 s erreichten coulometrischen Bedeckungen liegen bei ca. 1 mAs cm^{-2} (Δ ca. $1 \mu\text{g pOPh / cm}^2$). Neue AFM-Aufnahmen in H_2SO_4 an HOPG (vgl. z.B. [7] Abb. 3.43a und b) zeigen neben isolierten grösseren Globulen eine scheinbar dichte, bei höherer Auflösung jedoch perlschnurartig gegliederte Anordnung granulärer Elemente mit Durchmessern um 50-80 nm, getrennt durch filmfreie oder nur von Monoschichten bedeckte Substratbezirke. Die mittlere Korrugation beträgt 8-10 nm in Uebereinstimmung mit dem obengenannten massenbezogenen Bedeckungswert.
- b) Bei *cyclischer anodisch-kathodischer Sweep-Polarisation* ("CSP", Schicht-Typ B) im Bereich -0.85 bis $+0.65 \text{ V/MSE}$ wächst im Gegensatz zur LSP der pOPh-Film stetig an, wobei innerhalb von 10^4 s Bedeckungen von $\geq 20 \text{ mAs cm}^{-2}$ erreicht werden, die zudem mit steigender Sweep-Rate deutlich zunehmen. Offenbar bewirkt die im kathodischen Durchgang jeweils einsetzende Reduktion des Films eine erhöhte Leitfähigkeit, die bei hinreichend hohem dE/dt bis ins Oxidationsgebiet des monomeren HOPhH bestehen bleibt und so, anders als bei der LSP-Routine, den Fortgang des Schichtwachstums ermöglicht. Im AFM-Bild erscheinen bei hoher pOPh-Bedeckung ($> 10 \text{ mAs cm}^{-2}$) sehr regelmässige Cluster (200-800 nm), die aus kugelförmigen Untereinheiten (100-150 nm) bestehen und nach Profilschätzungen mehr als 95% der Oberfläche bedecken (vgl. [7], Abb. 3.39a-e). Die Tiefe der Furchen oder Poren zwischen den Clustern liegt in der Grössenordnung der mittleren Schichtdicke von ca. $10 \text{ nm / mAs cm}^{-2}$.

Beide Typen werden als Grenzfälle mit *gleicher chemischer Identität* der Matrix, aber unterschiedlicher Masse und Verteilung der Polymersubstanz interpretiert. In Uebereinstimmung damit können Filme vom Typ A durch nachträgliche Anwendung der CSP-Prozedur zum Weiterwachsen und zur Ausbildung des Typs B veranlasst werden. Die kontinuierliche Verfolgung dieses Vorgangs mit AFM *in situ* ist Gegenstand von Fortsetzungsarbeiten ausserhalb des vorliegenden Projekts.

Die Morphologie des Typs B wird im übrigen durch neuere rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt. Die Bilder zeigen zusätzlich, offenbar als Folge einer Entwässerung des Films bei der Probenvorbereitung, ein Netz von Schrumpfrissen längs der Clustergrenzen. Man schliesst daraus, dass die Schicht in der Lösungsumgebung in stark gequollenem Zustand vorliegt. Ueber die Reversibilität der Entquellung ist noch nichts bekannt.

2.2.2. Voltammetrie und Coulometrie [7]

Die Form der cyclischen Voltammogramme von pOPh auf GC, aufgenommen in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, wird durch die coulometrische Bedeckung bestimmt :

- a) Bei *dünnen Filmen* ($\leq \text{ca. } 5 \text{ mAs cm}^{-2}$) erscheint unabhängig von der vorangegangenen Elektropolymerisationsprozedur (LSP oder CSP) ein einziger, mässig irreversibler und flacher Redox-Peak bei -0.4 V/MSE , der in stark saurer Lösung (HClO_4) im anodischen Scan schwach aufspaltet. Ein solches Verhalten ist kompatibel mit dem Mechanismus (iv)-(v) mit (v) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt und linearem oder zumindest monoton-stetigem Konzentrations-Aktivitätszusammenhang der elektroaktiven Zentren. Der Ladungsumsatz entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem Strombedarf der (LSP-) Polymerisation in Uebereinstimmung mit der theoretischen Ladungstöchiometrie der Vorgänge (iii)-(v).
- b) Bei *dicken Filmen* ($> 5 \text{ mAs cm}^{-2}$) zeigt sich bereits aus früheren Bearbeitungen bekannte auffällige Strom-Spike im Anstieg zum kathodischen Peak, der anhand seines Anwachsens mit zunehmender Bedeckung deutlich als Ueberlagerung zum Peakssystem dünner Filme zu erkennen ist. (vgl. z.B. [7], Abb. 3.12). Als Erklärung wird ein *hoch nicht-linearer oder sogar unstetiger Konzentrations-Aktivitätszusammenhang* im Sinne eines 2D-Phasenübergangs (d.h. konstante Aktivität nach Ueberschreiten eines bestimmten Maximalwerts der Bedeckung), oder einer

Unterpotentialabscheidung (d.h. Stabilisierung kleiner Bedeckungen) für eine oder mehrere der beteiligten Oxidationszustände vorgeschlagen [7, 9].

Aus der Peakstruktur und aus den voltammeterischen $Q(E)$ - Isothermen samt den daraus hergeleiteten Kapazitäten C_{app} folgt sowohl eine enge potentialmässige Nachbarschaft der beiden Konsekutivschritte (iv) und (v) mit einer Differenz der Standardpotentiale von maximal ~ 60 mV, als auch ein nichtlineares Aktivitätsverhalten im Gleichgewichtszustand, da die Ladungsisothermen keinerlei Aufspaltung zeigen, ihr Anstieg sich aber über ein Potentialgebiet von > 300 mV erstreckt und somit für ein Idealsystem mit Einheits-Aktivitätskoeffizienten viel zu flach ist .

Simulationen auf der Grundlage eines (stark vereinfachten) RZR- Transmission Line-Modells mit $1/Z$ als lokaler Admittanz der beiden Durchtrittsschritte [7] geben die experimentellen Voltammogramme einschliesslich ihrer Abhängigkeit von der Bedeckung qualitativ richtig wieder, sofern man

- eine Stabilisation der $(-OPH^+)$ -Stufe bei kleiner Oberflächenkonzentration,
- mässige Irreversibilität der Durchtrittsschritte (Ratenkonstanten um 1 bzw. 10^{-2} s^{-1}), und
- gute Leitfähigkeit längs des Polymergerüsts (spez. Maschenwiderstand $\leq 10^5 \text{ W}$)

annimmt.

2.2.3. Frequenzgang-Analyse [5, 7]

Der Nyquist-Plot der Komplexen Kapazität $C^*(s)$ von p-OPH- Schichten des Typs B mit Bedeckungen $> 10 \text{ mAs cm}^{-2}$ zeigt im Bereich des voltammetrischen Reduktionspeaks, einschliesslich der Flanke des kathodischen Spikes, gut ausgebildete halbkreisförmige Bögen mit Uebergängen in einen Warburg-Anstieg bei hohen Frequenzen vorzugsweise bei anodischeren Potentialen. Ortskurven dieses Typs sind für *elektrochemisch homogene* RZR-Leitern mit ortsunabhängigen Maschenadmittanzen und -widerständen charakteristisch und scheinen die einheitliche Clustermorphologie des Schichttyps zu widerspiegeln.

Ueberraschenderweise liegt aber der extrapolierte Tieffrequenz-Schnittpunkt mit der Realachse im untersuchten Frequenzbereich (20 kHz bis 20 mHz) je nach Steady state-Potential um einen Faktor 2 - 4 unter dem Wert der voltammetrischen Kapazität im Widerspruch zum theoretischen Tieffrequenz-Limit. Die Simulation, wiederum auf der Basis der RZR-Leiter, zeigt eindeutig, dass dies der Irreversibilität der zweiten Durchtrittsstufe zuzuschreiben ist. Letztere wird zwar in der langsamen Gross-Signalantwort der Sweep-Polarisation und bei der (Gleichgewichts-) Ladungsmessung mit erfasst, vermag aber dem periodischen Kleinsignal selbst im untersten Frequenzbereich der vorliegenden Impedanzversuche noch nicht zu folgen. Tatsächlich werden auch in cyclischen Strom-Spannungskurven viel niedrigere Kapazitäten gefunden, wenn man das Frequenzspektrum durch eine geeignete Polarisationsroutine auf den 10mHz-Bereich begrenzt [7].

Schichten vom Typ B mit niedriger Bedeckung $\ll 10 \text{ mAs cm}^{-2}$ und die nach der LSP-Prozedur erzeugten Filme vom Typ A liefern verzerrte, in Richtung der Realachse gestreckte Kapazitätsdiagramme, was im Gegensatz zur Frequenzantwort bei hoher Bedeckung auf eine *elektrochemisch inhomogene* Struktur in Form parallelgeschalteter Teiladmittanzen hinweist. Zusätzlich erscheint bei Typ A ein Realachsenabschnitt am Hochfrequenz-Ende, der der Umladung einer *adsorbierten* Oxyphenazinschicht zugeschrieben wird in Uebereinstimmung mit der Interpretation des morphologischen Befunds (s. 2.2.1).

2.2.4. Beurteilung des Systems

Beim Poly-Oxyphenazin zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der elektrochemischen, morphologischen und sogar bildungskinetischen Eigenschaften von der coulometrischen Bedeckung bzw. Filmdicke und der Polymerisationsroutine, wobei sich als Grenztypen eine elektrochemisch und nach den neueren AFM-Befunden auch morphologisch uneinheitliche Schicht A mit geringer Bedeckung (unter

ca. 1 mAs cm^{-2}), und eine aus gleichmässigen Clustern aufgebaute und elektrochemisch einheitliche Schicht B klar unterscheiden lassen.

Die Elektrodenkinetik entspricht einem mässig irreversiblen Konsekutiv-Mechanismus mit nichtlinearen Aktivitätsfunktionen und eng benachbarten Standardpotentialen, das Frequenzgangverhalten lässt sich durch eine RZR-Transmission Line wiedergeben.

Ungeachtet der wissenschaftlichen Attraktivität des Systems wird auch hier, ähnlich wie beim N-DQ, die praktische Nutzbarkeit als Ladungsspeicher durch eine Reihe von Handicaps in Frage gestellt. Neben der Nicht-Reversibilität sind dies vor allem

- der noch fehlende Nachweis, dass coulometrische Bedeckungen in einer praktisch relevanten Grössenordnung (Typ B, $>> 10 \text{ mAs cm}^{-2}$) hergestellt und stabil umgeladen werden können, und
- die Neigung zur Schrumpfrissbildung, die die mechanische Beständigkeit dicker Filme beeinträchtigt.

Die maximale Ladungskapazität wird durch das hohe MG des Monomeren (196) auf ca. 10 mMol / g ($\Delta 965 \text{ As / g}$) beschränkt und liegt damit in der Grössenordnung einer Me/Me^{z+} -Schwermetall-elektrode wie Ag oder Pb.

3. Schlussfolgerungen

Der Vergleich vor allem des Frequenzgang- (Impedanz- und $C^*(s)$ -) Verhaltens von *Nafion-Diquat* und *Poly-Oxyphenazin* führt zum Schluss, dass sich die elektrochemischen Eigenschaften auch sehr unterschiedlicher Polymer-Systeme durchaus auf der Basis eines gemeinsamen Polarisationsmodells, nämlich

eines Randles-Ersatzschaltbilds mit einer RZR-Transmission Line als Transport/Durchtritts-Impedanz,

beschreiben lassen. Die Flexibilität des RZR-Ansatzes gestattet je nach Ausprägung und Gewicht der beteiligten Maschenadmittanzen, Leitungswiderstände und Kapazitäten die Zuordnung sowohl reiner Diffusions- als auch RC- Formalismen als wohldefinierte Kleinsignal-Grenzfälle, und sollte das Spektrum beobachtbarer Polarisierungseffekte weitgehend abdecken.

Die individuelle Modell-Zuordnung erfordert jedoch komplementäre Information über Steady state und Dynamik, und kann daher

durch eine einzige elektrochemische Methode allein nicht bewerkstelligt werden.

Es bedarf vielmehr der Kombination einer

Kleinsignaltechnik (wie Impedanz- bzw. Frequenzgang-Analyse) zwecks Ermittlung von Maschenadmittanzen, Widerständen und anderen dynamischen Parametern,

mit einer

Gross-Signalmethode mit Möglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung (wie Voltammetrie, Chronoamperometrie, Coulmetrie), zwecks Ermittlung oder zumindest annähernder Zuordnung der zugehörigen Standardpotentiale, Ladungsisothermen und Aktivitätsfunktionen,

um einen Mechanismus empirisch zu begründen. Die von der Theorie geforderte Konvergenz beider Methodologien am Tieffrequenz-Limit (vgl. den Uebergang $C^*(s \rightarrow 0) = C_{app}$) ist dabei *nicht* gesichert, da das periodische Kleinsignal im praktisch sinnvollen Frequenzbereich, wie das Beispiel des pOPh eindrücklich zeigt, auch mässig irreversible Durchtrittsvorgänge nicht unbedingt erfasst.

Im Hinblick auf die *Diagnose der Eignung als Ladungsspeicher* bedeutet dies, dass auf die *kombinierte* Anwendung von voltammetrischen und Frequenzgang-Methoden nicht verzichtet werden kann. Für die Zwecke der Vorproben und Uebersichtsversuche wird der Voltammetrie und ihrer coulometrischen Auswertung sogar der *höhere Informationswert* zugeschrieben, da sie zusätzlich zu

Potential- und Kapazitäts-Aussagen qualitative Reversibilitätsaussagen liefert und gute Eignung für cyclische Dauertests besitzt.

Umgekehrt scheint es nach den mit pOPh gemachten Erfahrungen *unzulässig*, sich selbst für tentative Abschätzung der Ladungsspeicherung anhand differentieller Kapazität allein auf Frequenzgang-Messungen abzustützen. Die Kleinsignalmethodik hat ihren Platz in der verfeinerten Modellierung, soweit Parameter-Zuordnung im Rahmen der Messgenauigkeit das zulässt.

Ähnliches gilt auch für die *Beziehung zwischen Film-Morphologie und Elektrochemie*.

Einerseits zeigt die Frequenzganganalyse beim N-DQ wie auch bei pOPh-Systemen mit hoher coulometrischer Bedeckung, dass Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation auf der Basis eines elektrochemisch einheitlichen Modells mit einer visuell "einheitlichen" Fibrillen- bzw. Clusterstruktur einhergehen kann, ohne dass genau genommen eine direkte morphologische Begründung für die interne Homogenität der einzelnen Strukturbausteine existiert.

Andererseits besteht die Notwendigkeit, die offensichtliche elektrochemische Heterogenität des pOPh vom Typ A mit dem grossflächigen Morphologie-Muster zu korrelieren, das aus nur wenigen visuell unterscheidbaren (und bei der ersten Inspektion sogar als "dicht" angesprochenen) Bedeckungstypen und einer adsorbatartigen Grundschicht zu bestehen scheint. Die Morphologie verbirgt hier offenbar ein Arrangement von Bezirken mit lokal unterschiedlichem Durchtritts- und Transportverhalten, das im AFM-Bild nicht zum Ausdruck kommt.

Die Korrelation zwischen Struktur und Elektrochemie hat sichtlich den Charakter einer Zuordnung *a posteriori* und erlaubt daher keine Prognose einer unbekannten Morphologie anhand eines elektrochemischen Fingerprints und umgekehrt.

4. Referenzen

- [1] A Comparative Study with Scanning Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy on Recast Nafion Films (M.Chomakova-Haefke, R.N.Nyffenegger & E.Schmidt; im Druck)
- [2] Structure Reorganization in Polymer Films of Nafion Due to Swelling Studied by Scanning Force Microscopy (M.Chomakova-Haefke, R.N.Nyffenegger & E.Schmidt; im Druck)
- [3] SEM and SFM Studies of Nafion Ion Exchange Electrodes (M.Chomakova-Haefke, R.N.Nyffenegger, D.Carnal & E.Schmidt; Poster P1.8.2, 44th ISE Meeting, Berlin 1993)
- [4] Electrochemistry of the Nafion/Diquat Ion Exchange Redox System (M.Chomakova-Haefke, M.Müller, A.Schmidhauser & E.Schmidt; Poster P1.8.3, 44th ISE Meeting, Berlin 1993)
- [5] 1-Hydroxyphenazine Polymer Films - Nanostructure and Electrochemistry (M.Chomakova-Haefke, R.N.Nyffenegger, Th.Semling & E.Schmidt; Poster 34, 6th International Fischer Symposium, Karlsruhe 1994)
- [6] Elektrochemische Untersuchungen und Raster-Kraft-Mikroskopie an Diquat-beladenen Nafion-Filmen (M.Müller, Diplomarbeit Universität Bern 1992)
- [7] Elektrochemie von poly.Hydroxyphenazin (Th.Semling, Diplomarbeit Universität Bern 1994)
- [8] Impedance Spectroscopy of the Nafion/Diquat Ion Exchange Redox System (M.Chomakova-Haefke, M.Müller & E.Schmidt; in Vorbereitung)
- [9] 1-Hydroxyphenazine Polymer Films - Nanostructure and Electrochemistry (M.Chomakova-Haefke, R.N.Nyffenegger, Th.Semling & E.Schmidt; in Vorbereitung)